

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3928329 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 39 28 329.1
㉑ Anmeldetag: 26. 8. 89
㉒ Offenlegungstag: 28. 2. 91

⑤① Int. Cl. 5:
C07 C 211/52
C 07 C 209/36
// B01J 23/89

DE 3928329 A1

㉑ Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

㉒ Erfinder:
Birkenstock, Udo, Dr., 4030 Ratingen, DE; Kappler,
Ulrich, Dr., 4018 Langenfeld, DE; Schmidt, Herbert;
Zander, Jürgen, Dr., 5090 Leverkusen, DE

⑤④ Verfahren zur Herstellung von chloresubstituierten aromatischen Aminen

Bei der Herstellung von chlorierten aromatischen Aminen durch Umsetzung entsprechender Nitroverbindungen mit Wasserstoff unter Druck, bei erhöhter Temperatur und in Gegenwart eines Lösungsmittels und geringer Mengen einer basischen Verbindung werden durch den Einsatz von Platin und Nickel und/oder Kobalt auf einem Aktivkohleträger weniger Nebenprodukte gebildet.

DE 3928329 A1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von chloresubstituierten aromatischen Aminen.

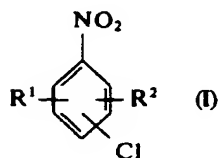
Es ist bekannt, chloresubstituierte aromatische Amine durch Hydrierung der entsprechenden Nitroverbindungen in Gegenwart von Edelmetallkatalysatoren herzustellen (siehe Ullmann, Band 7, 4. Aufl. Seite 570 (1973)). Es ist ferner bekannt, daß die bei dieser Hydrierung unerwünschten Dehydrohalogenierungen durch die Verwendung selektiv wirkender Edelmetall-Katalysatorsysteme, z. B. Platin und Ruthenium auf Trägermaterialien (siehe EP-OS 00 73 105 und US-PS 47 60 187) oder durch Zusätze von basischen Verbindungen, z. B. Ammoniak oder Morpholin (siehe DE-OS 27 43 610, US-PS 31 45 231, US-PS 33 61 819 und US-PS 32 91 832) oder durch partielle Katalysatorvergiftungen (siehe US-PS 40 59 627) weitgehend unterdrückt werden können.

Ferner ist bekannt, daß die Aktivität und Selektivität von Edelmetall-Katalysatoren durch Zusätze beeinflusst werden kann. So wird gemäß der US-PS 32 53 039 die Aktivität von Platin-Katalysatoren durch Zusatz von Silber verbessert, wogegen Chrom und Nickel auf den Katalysator vergiftend wirken.

Gemäß der US-PS 28 23 235 führen Nickel-Katalysatoren bei der Nitrobenzol-Hydrierung zur Bildung von Azo-, Azoxy- und Hydroazobenzolen und verstärken gemäß der US-PS 35 46 231 die Dehydrohalogenierung. In der US-PS 35 46 297 wird beschrieben, daß nur eine Kombination von Cr^{3+} - und Ni^{2+} -Verbindungen als Zusätze zu Platin-Katalysatoren eine Erhöhung der Katalysatoraktivität ohne gleichzeitige Erhöhung der Dehydrohalogenierungsrate bewirkt, während jeweils Cr^{3+} - oder Ni^{2+} -Verbindungen alleine uneffektiv sind. Gemäß der EP-OS 00 73 105 und der US-PS 47 60 187 wird bei der Verwendung von Platin-Katalysatoren, die Zusätze von Cr^{3+} - und Ni^{2+} -Verbindungen enthalten, bei der Hydrierung von 3,4-Dichlor-nitrobenzol die Bildung des unerwünschten Nebenproduktes 3,3',4,4'-Tetrachlorazobenzol (TCAB) deutlich gefördert.

Bei Verwendung von Dehydrohalogenierungs-Inhibitoren, z. B. Morpholin, muß gemäß US-PS 32 91 032 in der Regel ebenfalls ein erhöhter TCAB-Gehalt in durch Hydrierung von 3,4-Dichlor-nitrobenzol hergestelltem 3,4-Dichloranilin in Kauf genommen werden. Da TCAB und 3,3',4,4'-Tetrachlorazoxybenzol (TCAOB) bekannterweise dioxinähnliche Eigenschaften besitzen (Pergamon Series on Environmental Science, Vol. 5, S. 534 – 544; J. Soc. Occup. Med. (1981) 31, S. 158 – 163 und Science, Vol. 194, S. 627 – 630 (1976)), ist es erwünscht, die Bildung von TCAB und TCAOB soweit wie möglich zu vermeiden.

Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von chlorierten aromatischen Aminen durch Umsetzung von chlorierten aromatischen Nitroverbindungen der Formel



in der R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und jeweils Wasserstoff, Methyl oder Chlor bedeuten, mit Wasserstoff in Gegenwart eines Hydrierkatalysators unter Druck, bei erhöhter Temperatur und in Gegenwart eines Lösungsmittels und geringer Mengen einer basischen Verbindung gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Umsetzung in Gegenwart von Platin und Nickel und/oder Kobalt auf einem Aktivkohle-Träger durchführt.

Als Beispiele für chlorierte aromatische Nitroverbindungen der Formel (I) seien genannt: o-Nitrochlorbenzol, m-Nitrochlorbenzol, p-Nitrochlorbenzol, 2,4-Dichlor-nitrobenzol, 2,5-Dichlor-nitrobenzol, 3,4-Dichlor-nitrobenzol, 2,3,5-Trichlor-nitrobenzol, 2,4,6-Trichlor-nitrobenzol und 2-Chlor-4-nitrotoluol.

Es können auch beliebige Gemische von chlorierten aromatischen Nitroverbindungen der Formel (I) in das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden.

Vorzugsweise wird 3,4-Dichlor-nitrobenzol eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann beispielsweise bei Temperaturen im Bereich 120 bis 160°C, vorzugsweise 130 bis 150°C, und Drücken im Bereich 50 bis 250 bar, vorzugsweise 80 bis 130 bar, durchgeführt werden.

Als Lösungsmittel kommen beispielsweise in Frage: aliphatische Alkohole mit 1 bis 8 C-Atomen, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol, Pentanol, Isopentanol, Hexanol und Isohexanol (bevorzugt Isopropanol) und aromatische Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 10 C-Atomen, wie Benzol, Toluol und Xylol (bevorzugt Toluol).

Als basische Verbindung wird im erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise Ammoniak eingesetzt. Das Ammoniak kann gasförmig oder als Lösung eingesetzt werden. Als Ammoniaklösungen kommen z. B. wäßrige Lösungen oder Lösungen in einem der vorgenannten Lösungsmittel in Frage.

Das Ammoniak kann beispielsweise in einer Menge von 0,2 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,3 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,7 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzte chlorierte aromatische Nitroverbindung, im Reaktionsgemisch vorliegen und ist bei kontinuierlicher Fahrweise gegebenenfalls entsprechend zu ergänzen.

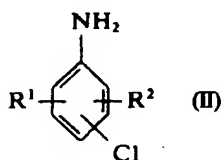
Als Hydrierkatalysator wird in das erfindungsgemäße Verfahren ein Katalysator auf Aktivkohle als Trägermaterial eingesetzt. Der Katalysator enthält Platin, z. B. in einer Menge von 0,3 bis 7 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 2 Gew.-%, und Nickel und/oder Kobalt, z. B. jeweils in Mengen von 1 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Platin. Besonders bevorzugt sind Katalysatoren, die Platin und Nickel enthalten.

Der Aktivkohle-Träger für den Katalysator kann aus einem beliebigen porösen oder nichtporösen Material bestehen. Vorzugsweise werden handelsübliche, hochoberflächige und poröse Aktivkohlen pflanzlichen oder tierischen Ursprungs verwendet, wie sie z. B. von den Firmen Norit, Darco oder Degussa erhältlich sind.

Die Herstellung solcher Katalysatoren kann auf an sich bekannte Weise erfolgen, z. B. indem man einen Aktivkohle-Träger mit einer wäßrigen Platinsalzlösung, z. B. H_2PtCl_6 -Lösung, imprägniert und gegebenenfalls mit einem Reduktionsmittel, z. B. Formaldehyd oder Hydrazin in alkalischer Lösung, zum Metall reduziert. Die Nickel- und/oder Kobalt-Verbindungen können in unterschiedlicher Weise auf den Aktivkohle-Träger aufgebracht werden. So kann der Platin enthaltende Aktivkohle-Träger mit einer wäßrigen Nickel- und/oder Kobalt-Salzlösung (z. B. Chloride, Nitrate oder Sulfate) versetzt werden, wobei unter alkalischen Bedingungen Nickel- und/oder Kobalt-Verbindungen praktisch quantitativ auf dem Aktivkohle-Träger abgeschieden werden. Alternativ können die Nickel- und/oder Kobalt-Verbindungen auch gemeinsam mit der Platin-Verbindung auf den Aktivkohle-Träger aufgebracht werden. Schließlich können auch geeignete Mischungen von auf Aktivkohle/Platin-, Aktivkohle/Nickel- und/oder Aktivkohle/Kobalt-Katalysatoren verwendet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann diskontinuierlich oder kontinuierlich betrieben werden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden chlorierte aromatische Aminoverbindungen der Formel (II) erhalten



in der

R^1 und R^2 die bei Formel (I) angegebene Bedeutung haben.

Beispielsweise können so o-Chloranilin, m-Chloranilin, p-Chloranilin, 2,4-Dichloranilin, 2,5-Dichloranilin, 3,4-Dichloranilin, 2,3,5-Trichloranilin, 2,4,6-Trichloranilin und 2,4-Chlortoluidin hergestellt werden.

Solche chlorierten aromatischen Amine werden als Zwischenprodukte für die Herstellung von Pflanzenschutzmitteln und Farbstoffen benötigt.

Entscheidender Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß die Hydrierung sehr selektiv verläuft. Dehydrohalogenierungen finden nur in sehr geringem Umfang statt und gleichzeitig ist auch die Bildung von Nebenprodukten des Azobenzol-Typs deutlich geringer als bei Verfahren des Standes der Technik. Im Hinblick auf den eingangs geschilderten Stand der Technik ist dies besonders überraschend.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren ist es besonders vorteilhaft, daß speziell bei der Hydrierung von 3,4-Dichlor-nitrobenzol die Bildung von TCAB als Nebenprodukt um ca. eine Zehnerpotenz niedriger ist als gegenüber dem in der DE-AS 27 43 610 beschriebenen Verfahren.

Somit kann auf eine aufwendige Nachreinigung erfindungsgemäß hergestellter chlorierter aromatischer Amine verzichtet werden, die aufgrund der gestiegenen Qualitätsanforderungen, insbesondere im Hinblick auf Gehalte an Nebenprodukten vom Azobenzol-Typ (z. B. TCAB), sonst notwendig gewesen wäre.

In den folgenden Beispielen sind Prozentangaben, soweit nichts anderes vermerkt ist, Gewichtsprozent.

Beispiel 1

Die Zahlenhinweise beziehen sich auf die Zeichnung.

Die verwendete Hydrierapparatur bestand aus mehreren hintereinander geschalteten rohrförmigen Reaktoren (9), (10) und (11), die zur Abführung der Reaktionswärme mit Kühlrohren versehen waren, dem Produktkühler (12), den Abscheidern (13) und (14) und der Gasumlaufpumpe (15), mit deren Hilfe ein Wasserstoffkreislauf hergestellt und aufrechterhalten wurde.

In kontinuierlicher Arbeitsweise wurden über die Zuführungen (1) bis (4) der zu hydrierende Nitroaromat (1), das Lösungsmittel (2), frisch zugefügter Katalysator (3) und gegebenenfalls Ammoniak (4) in den Kessel (7) gegeben und mit in einem Reaktionsprodukt/Wasser/Lösungsmittel-Gemisch rückgeführten Katalysator (5) vermischt.

Mittels Hochdruckpumpen (8) wurde das Gemisch anschließend in die Reaktoren (9) und (10) eingespeist und dort mit Wasserstoff (6), der in Reaktor (9) zusammen mit rückgeführtem Wasserstoff eingebracht wurde, umgesetzt. Die Reaktionswärme wurde mit Kühlwasser abgeführt. Das die Reaktoren verlassende Produkt wurde im Kühler (12) gekühlt und in den Abscheidern (13) und (14) von der Gasphase abgetrennt. Die Gasphase wurde mittels der Umlaufpumpe (15) wieder dem Reaktor (9) zugeführt. Die aus dem Hochdruckraum über Regelventile ausgeschleuste Aminlösung wurde im Kessel (16) entgast und anschließend im Filter (17) vom Katalysator befreit. Die Aminlösung gelangte zur Aufarbeitung (18). Der Katalysator wurde suspendiert in einem Reaktionsprodukt/Wasser/Lösungsmittel-Gemisch wieder über Leitung (5) dem nächsten Hydrieransatz im Kessel (7) zugeführt. Ein Teil dieser Suspension wurde bei (19) entsprechend der Zugabe von frischem Katalysator aus dem Kreislauf herausgenommen.

In die Reaktoren der vorbeschriebenen technischen Hydrierapparatur wurden pro Stunde kontinuierlich 3000 kg 3,4-Dichlor-nitrobenzol, 4200 kg Isopropanol/Wasser-Gemisch, enthaltend 15 Gew.-% Wasser und 0,35 Gew.-% NH_3 , 0,1 kg frischer Katalysator (1 Gew.-% Platin und 0,2 Gew.-% Nickel auf Aktivkohle) und 2000 kg 5 Gew.-% gebrauchten Katalysator enthaltende Fertigproduktlösung als Mischung eingepumpt. Im

Kreislauf befanden sich somit ständig 1 bis 2% Katalysator und 0,1 bis 0,2% Ammoniak.

Der Wasserstoffdruck wurde auf 100 bar gehalten und die Reaktionstemperatur auf 140 bis 150°C eingeregelt. Das die Reaktoren verlassende Produkt war frei von 3,4-Dichlor-nitrobenzol.

Der pH-Wert der hergestellten Lösung von 3,4-Dichloranilin (= DCA) lag zwischen 9 und 12. Durch Destillation wurde das als Lösungsmittel verwendete Isopropanol/Wasser-Gemisch 85 : 15 abgetrennt und ohne weitere Aufbereitung wieder eingesetzt. Es enthielt Ammoniak. Verbrauchtes Ammoniak wurde durch Zugabe von gasförmigem Ammoniak auf einen Gehalt von 0,35 Gew.-% ergänzt. Das nach weitgehender Abtrennung des Reaktionswassers in einer Scheideflasche abgetrennte rohe Dichloranilin enthielt

über 99 Gew.-% 3,4-Dichloranilin,
unter 50 ppm 3,3',4,4'-Tetrachlorazobenzol (TCAB)
jeweils unter 0,3 Gew.-% Monochloraniline und Anilin,
unter 0,1 ppm 3,3',4,4'-Tetrachlorazobenzol (TCAOB)
und hatte einen Schmelzpunkt von 71,5 bis 71,6°C.

Beispiele 2 – 12

Die Ausprüfung der katalytischen Aktivität von verschiedenen Katalysatoren wurde nach einer standardisierten Methode der Hydrierung von 3,4-Dichlor-nitrobenzol in Gegenwart eines Isopropanol/Wasser-Gemisches und Ammoniak unter Druck in einem heizbaren Rührautoklaven aus Edelstahl (Werkstoff-Nr. 14 580) durchgeführt.

Zur Austestung wurden 4 g Katalysator zur Hydrierung von 100 g 3,4-Dichlor-nitrobenzol in 300 g Isopropanol/Wasser-Gemisch, enthaltend 15 Gew.-% Wasser, und 10 ml wäßrige Ammoniaklösung, enthaltend 25 Gew.-% Ammoniak, eingesetzt.

Der Autoklav wurde mit Wasser gespült und bei Raumtemperatur auf einen Wasserstoffdruck von 100 bar eingestellt.

Nach Prüfung auf Dichtigkeit wurden gleichzeitig der Rührer (450 U/min) und die Heizung eingeschaltet.

Die Absorption von Wasserstoff begann sofort unter schnellem Absinken des Wasserstoffdruckes und unter Anstieg der Reaktionstemperatur.

Nach jedem Abfallen des Wasserstoffdruckes auf 50 bar wurde wieder mit Wasserstoff auf 100 bar aufgedrückt. Die Absorption von Wasserstoff war nach einer Reaktionszeit von 5 bis 6 Minuten und einer Wasserstoffaufnahme von 160 bar beendet. Um eine vollständige Reduktion des 3,4-Dichlor-nitrobenzols sicherzustellen, wurde das auf 100°C erhitzte Reaktionsgemisch noch 20 Minuten bei 100°C und einem Wasserstoffdruck von 100 bar nachgerührt.

Danach wurde unter Rühren bis auf 30°C abgekühlt und die erhaltene Aminlösung vom Katalysator abfiltriert.

Der abfiltrierte Katalysator kann zurückgeführt und für weitere Hydrierungen von 3,4-Dichlor-nitrobenzol nach oben beschriebener Arbeitsweise wieder eingesetzt werden. In der folgenden Tabelle bedeutet "Rückführungen 0", daß frischer Katalysator eingesetzt wurde und "Rückführungen 1 bis 3", daß bereits ein einmal, zweimal bzw. dreimal in der gleichen Reaktion eingesetzter und rückgeführter Katalysator verwendet wurde. Die filtrierte Aminlösung wurde nach HPLC-Methoden hinsichtlich der Bildung von unerwünschten Nebenprodukten untersucht.

Entsprechend der oben beschriebenen Arbeitsweise wurde eine Serie von Reaktionen in Gegenwart verschiedener Hydrierkatalysatoren durchgeführt, die erfindungsgemäß Platin und Nickel und/oder Kobalt und zum Vergleich nur Platin, jeweils auf Aktivkohle-Träger enthielten.

Die unter gleichen Bedingungen und in der gleichen Apparatur erhältlichen Hydrierergebnisse sind reproduzierbar und können zur Beurteilung der katalytischen Aktivität und Selektivität der eingesetzten Katalysatoren untereinander verwendet werden.

Die bei der Laborausprüfung erhaltenen Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt:

Tabelle

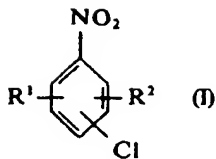
Beispiel	Katalysatorzusammensetzung	Rückführungen	Nebenprodukte in der Aminlösung, die ca. 18–19% DCA enthält			5
			Chloranilin und Anilin [ppm]	TCAB [ppm]	TCAOB [ppm]	
2	1% Pt + 0,1% Ni/Aktivkohle	0	1054	8,6	—	10
		1	1039	1,0	—	
		2	699	3,2	—	
		3	549	1,4	—	
3	1% Pt + 0,2% Ni/Aktivkohle	0	1082	0,9	—	15
		1	711	1,1	—	
		2	594	1,5	—	
		3	430	0,9	—	
4	1% Pt + 0,3% Ni/Aktivkohle	0	1100	—	—	20
		1	919	0,6	—	
		2	896	0,6	—	
		3	467	2,4	—	
5	1% Pt + 0,5% Ni/Aktivkohle	0	2157	—	—	25
		1	1553	0,7	—	
		2	1444	1,3	—	
6	1% Pt + 1,0% Ni/Aktivkohle	0	2713	—	—	30
		1	2509	0,5	—	
		2	2115	0,2	—	
		3	1266	0,3	—	
7	1% Pt + 0,2% Co/Aktivkohle	0	689	41	—	35
		1	461	5	—	
		2	449	0,6	—	
		3	297	—	—	
8	1% Pt + 1% Co/Aktivkohle	0	562	5,9	—	40
9	1% Pt + 0,1% Ni + 0,1% Co/Aktivkohle	0	1224	7,2	—	
		1	1270	4,4	—	
10	1% Pt + 0,2% Ni + 0,2% Co/Aktivkohle	0	1372	—	—	
		1	1176	0,8	—	45
		2	918	0,6	—	
11	1% Pt + 0,5% Ni + 0,5% Co/Aktivkohle	0	1203	0,4	—	50
		1	912	0,8	—	
		2	599	0,8	—	
12	zum Vergleich 1% Pt auf Aktivkohle	0	3455	138	2,1	55
		1	1654	80	0,4	
		2	827	81	—	
		3	554	81	—	

60

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von chlorierten aromatischen Aminen durch Umsetzung von chlorierten aromatischen Nitroverbindungen der Formel

65



in der

10 R¹ und R² gleich oder verschieden sind und jeweils Wasserstoff, Methyl oder Chlor bedeuten, mit Wasserstoff in Gegenwart eines Hydrierkatalysators unter Druck, bei erhöhter Temperatur und in Gegenwart eines Lösungsmittels und geringer Mengen einer basischen Verbindung, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Umsetzung in Gegenwart von Platin und Nickel und/oder Kobalt auf einem Aktivkohle-Träger durchführt.

15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man o-Nitrochlorbenzol, m-Nitrochlorbenzol, p-Nitrochlorbenzol, 2,4-Dichlor-nitrobenzol, 2,5-Dichlor-nitrobenzol, 3,4-Dichlor-nitrobenzol, 2,3,5-Trichlor-nitrobenzol, 2,4,6-Trichlor-nitrobenzol oder 2-Chlor-4-nitrotoluol einsetzt.

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man es bei Temperaturen im Bereich 120 bis 160°C und Drücken im Bereich 50 bis 250 bar durchführt.

20 4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel aliphatische Alkohole mit 1 bis 8 C-Atomen oder aromatische Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 10 C-Atomen verwendet.

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als basische Verbindung Ammoniak in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzte chlorierte aromatische Nitroverbindung, vorliegt.

25 6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator 0,3 bis 7 Gew.-% Platin und 1 bis 100 Gew.-% Nickel und/oder Kobalt, bezogen auf Platin, enthält.

7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator Platin und Nickel enthält.

30 8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Aktivkohle-Träger eine hochoberflächige, poröse Aktivkohle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs ist.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

— Leerseite —

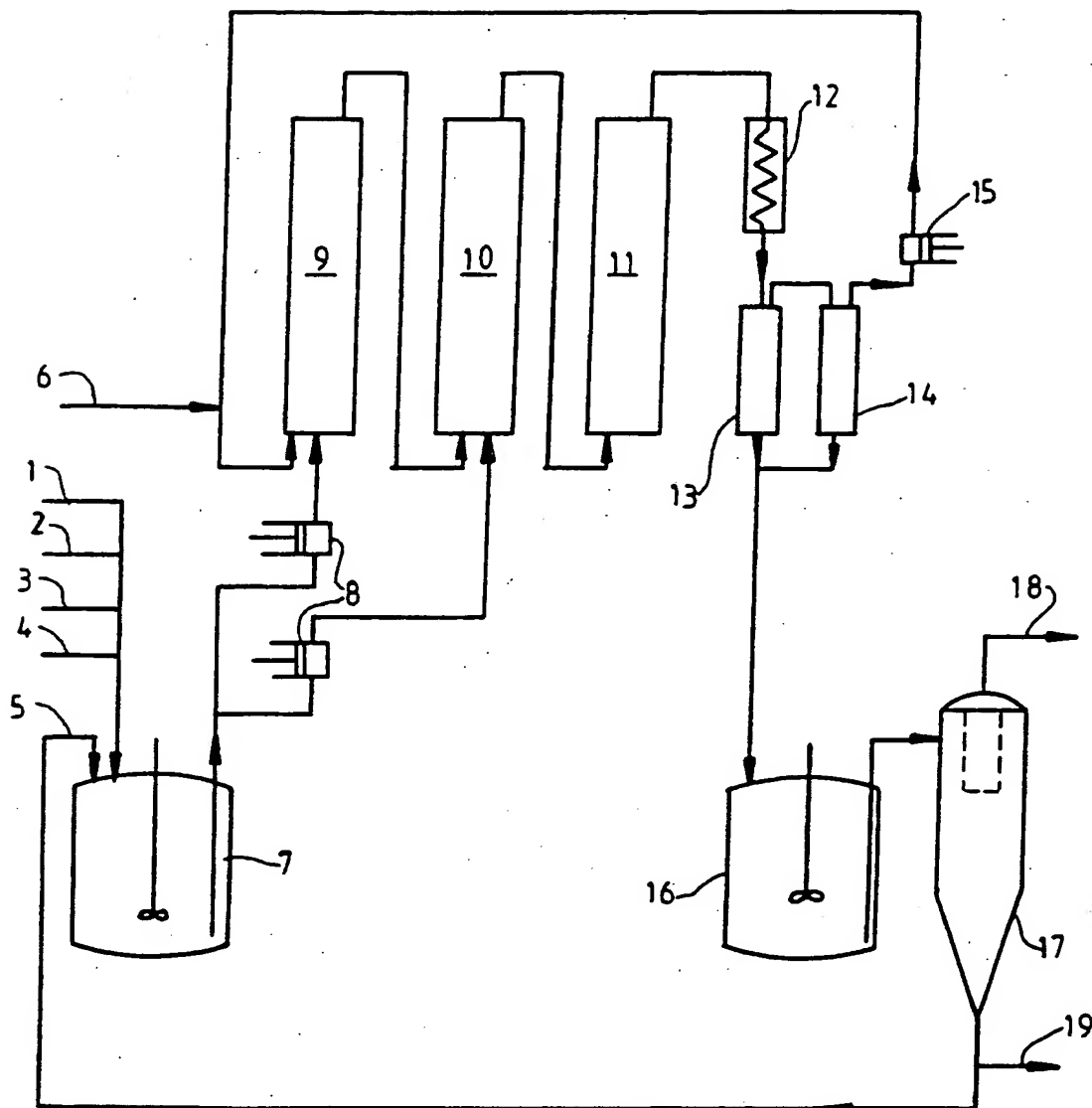


FIG.1